

БОГДАНОВА Ольга Альбертовна

**СЛОИСТЫЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ
BETS И BEDO-TTF
И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ
ОКСАЛАТЫ.
Синтез, структура, свойства.**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка • 2009

Богданова

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Любовская Римма Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Шибаета Римма Павловна
Институт физики твердого тела РАН

доктор химических наук Новиков Юрий Николаевич
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация:

Институт Технической химии Уральское отделение РАН,
г. Пермь

Защита состоится «18» 11 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «16» 10 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000620606

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

К настоящему времени накоплен значительный объем информации о низкоразмерных (квазиодномерных и квазидвумерных) органических молекулярных соединениях, которые являются уникальными объектами с точки зрения комбинации структуры и свойств (проводящих, магнитных, оптических). Особое место занимают проводники на основе ион-радикальных солей, структура которых характеризуется наличием проводящих стопок или слоёв, состоящих из органических π -электронных доноров, разделённых органическими или неорганическими противоионами. Электронная система таких соединений с пониженной размерностью нестабильна, что приводит под воздействием внешних факторов (температуры, давления, магнитного поля, излучения и т.д.) к возникновению различных фазовых переходов.

Наиболее обширный класс квазидвумерных проводников составляют катион-радикальные соли донора бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) (рис.1.), на основе этой молекулы получено большинство органических металлов и сверхпроводников, максимальная температура сверхпроводящего перехода составляет (T_c) 11.6 К при нормальном давлении. Модификация молекулы BEDT-TTF (далее BEDT) привела к появлению аналогов этой молекулы и созданию новых органических проводников на их основе.

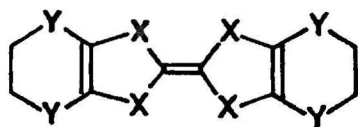
BEDT-TTF ($X=S$, $Y=S$)BEDO-TTF ($X=S$, $Y=O$)BETS ($X=Se$, $Y=S$)

Рис.1. Структурные формулы органических π -доноров.

Анионные и катионные слои в кристаллах органических проводников разделены, зона проводимости образуется за счет перекрывания высших занятых молекулярных орбиталей катион-радикалов доноров. Анионы не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, однако оказывают существенное влияние на упаковку катион-радикалов в

проводящем слое и, соответственно, на проводимость кристалла.

Возможность независимо модифицировать доноры и анионы позволяет применять молекулярный дизайн при синтезе новых квазидвумерных солей, что способствует глубокому изучению природы электронных явлений в органических кристаллах. Расшифровка кристаллической структуры соединений и исследование корреляции структура-свойства являются основным методом для последовательного синтеза соединений с заданными свойствами. Молекулярный дизайн органических проводников пониженной размерности остается актуальным на протяжении последних трех десятилетий, поскольку эти соединения обладают рядом уникальных свойств, которых нет в классических металлах. Настоящая работа, посвящена синтезу и изучению проводящих соединений на основе производных BEDT с цепочечными и сетчатыми анионами.

Цель работы

Настоящая диссертационная работа представляет собой часть систематического исследования молекулярных проводников, проводимых в лаборатории синтеза органических полифункциональных материалов ИПХФ РАН. Целью работы было создание новых проводящих соединений, обладающих интересными проводящими, магнитными или оптическими свойствами. Исследования были сосредоточены на

- синтезе новых проводящих катион-радикальных солей на основе органических электронодонорных соединений бис(этилендитио)тетраселенафульвалена (BETS) и бис(этилендиокси)тетратиафульвалена (BEDO-TTF) – аналогов бис(этилендитио)тетратиафульвалена BEDT (рис.1.) с галогено- и тиоцианато- меркуратными анионами, подборе оптимальных условий получения качественных монокристаллов синтезируемых солей и исследовании их свойств,
- подборе необходимых анионов и изучении влияния размера и геометрии аниона на проводящие свойства синтезируемых молекулярных проводников,
- синтезе и исследовании биметаллических ферромагнетиков $[R_3R'X]MCr(ox)_3$ с оксалатными мостиковыми лигандами и

катионами, которые позволяют последовательно изменять расстояние между металлооксалатными сетками за счет различной длины алкильных заместителей,
--- синтезе соединений BEDT с трис(дитиооксалато)хромат (III) анионом, исследовании строения и свойств.

Научная новизна диссертационной работы определяется тем, что все её результаты получены впервые: синтезировано 14 новых органических металлов на основе катион-радикальных солей BETS и BEDO-TTF, 28 ферромагнетиков общей формулы $[R_3R'X]MCr(ox)_3$ с трис(оксалато)хромат (III) анионом и органический металл на основе BEDT с анионной сеткой, образованной трис(дитиооксалато)хромат (III) анионом. Разработаны методы синтеза новых соединений, подобраны условия получения качественных монокристаллов, исследована взаимосвязь строения и проводящих, магнитных и оптических свойств. Показано, что изменение размера катиона в биметаллических хромооксалатных солях не влияет на величину температуры перехода в ферромагнитное состояние.

Научно-практическая значимость работы

Результаты данной работы представляют конкретную информацию:

- 1) о синтезе и физико-химических свойствах новых катион-радикальных соединений на основе доноров BETS и BEDO-TTF с ртуть-содержащими анионами,
- 2) о синтезе и ферромагнитных свойствах биметаллических ферромагнетиков $[R_3R'X]MCr(ox)_3$ с оксалатными мостиковыми лигандами и органическими катионами, позволяющими последовательно изменять расстояние между металлооксалатными сетками,
- 3) о синтезе новой катион-радикальной соли с сотообразной анионной сеткой, образованной дитиооксалатными мостиковыми лигандами, β'' -(BEDT)₂{[NMe₃Ph]NaCr(C₂S₂O₂)₃(MeCN)} и её свойствах.

Личный вклад автора

Автором синтезированы исходные соединения для электрохимического синтеза: тетрабутиламмнийные соли галоидмеркуратов, тетралкиламмонийные соли ртути с

тиоцианатным анионом, хромооксалаты для получения кристаллов органических ферромагнетиков.

Отработаны условия селективного синтеза галогенмеркуратных солей BETS с анионами $[\text{Hg}_3\text{Cl}_8]^{2-}$, $[\text{Hg}_3\text{Cl}_7]^-$, $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Hg}_2\text{Br}_5]^-$, $[\text{Hg}_5\text{Br}_{12}]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8]^{2-}$, $[\text{Hg}_3\text{I}_8]^{2-}$.

Получены и исследованы монокристаллы 14 новых катион-радикальных солей с ртутьсодержащими анионами, монокристаллы катион-радикальной соли с трис(дитиооксалато)хромат (III) анионом.

Отработана методика синтеза биметаллических ферромагнетиков $[\text{R}_3\text{R}'\text{X}]\text{MCr}(\text{ox})_3$, позволяющая увеличить выход конечного продукта с 6 % до 20-35 %. Получены и исследованы органические ферромагнетики с хромооксалатными анионами, 4 в виде монокристаллов и 28 поликристаллических образцов.

Проанализированы результаты исследований впервые полученных соединений на основе BETS и BEDO-TTF. Проведено сравнение строения, проводящих и оптических свойств новых соединений с известными ранее соединениями на основе ET с одинаковыми анионами. Обсуждены особенности корреляции структура-свойства новых соединений.

Исследования поляризованных спектров отражения и спектров оптической проводимости соединений были проведены к.ф.-м.н. Н.В. Дричко (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург). Исследования проводящих свойств полученных соединений проведены в Отделе строения вещества ИПХФ РАН к.ф.-м.н. Р.Б. Любовским, магнитных – д.ф.-м.н. Н.С. Ованесяном. Рентгеноструктурный анализ проведён в Отделе строения вещества ИПХФ РАН к.ф.-м.н. Шиловым Г.В., к.х.н. Гриценко В.В., д.х.н. Дьяченко О.А. и в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН д.х.н. Лысенко К.А.

Апробация работы

Результаты проведённых исследований доложены в виде устных и стендовых докладов на международных и Российских конференциях: *5^{ый} Международный семинар по высоко проводящим органическим материалам для молекулярной*

электроники ISME'97, Poznan-Puszczykowo, Польша, 1997; Национальная кристаллохимическая конференция. Черногловка, Россия, 1998; III^я Международный симпозиум по кристаллическим органическим металлам, сверхпроводникам и ферромагнетикам ISCOM'99, Oxford, Великобритания, 1999; Международный семинар <Черногловка'99> «Квазидвумерные металлы и сверхпроводники», Черногловка, Россия, 1999; Международная конференция по науке и технологии синтетических металлов, Австрия, 2000; конференция <Новые материалы и технологии. Инновации XXI века>, Черногловка, Россия, 2001; XIV Симпозиум <Современная химическая физика> Туапсе, Россия, 2002; Международная конференция по науке и технологии синтетических металлов, Китай, 2002; III международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» Иваново, Россия, 2006 г.

Публикации

По результатам работы опубликовано 13 статей в российских и зарубежных журналах, список которых приведён в конце автореферата, и тезисы 11 докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 158 страницах машинописного текста, включая 20 таблиц и 41 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 195 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования.

В литературном обзоре приведена кратко информация о развитии области низкоразмерных органических проводников. Рассмотрены особенности органических электронодонорных молекул BEDO-TTF и BETS – аналогов BEDT и катион-радикальных солей на их основе. Рассмотрены методы получения катион-радикальных солей, влияние условий синтеза на состав и свойства получаемых соединений.

В экспериментальной части изложены методики очистки исходных соединений и растворителей, методики синтеза электролитов, методы и условия синтеза моно- и поликристаллов изучаемых солей. Кратко описаны методы физико-химических и физических исследований полученных соединений.

Обсуждение результатов состоит из 4 глав.

Главы 1 и 2 посвящены синтезу органических проводников на основе катион-радикальных солей органических доноров BETS и BEDO-TTF - аналогов молекулы BEDT - в которой атомы S частично замещены на атомы Se большего размера (BETS) или меньшие и более электроотрицательные атомы O (BEDO-TTF). Эти молекулы формируют органический проводящий слой в синтезируемых соединениях, а изменение электронной структуры молекулы оказывает влияние на проводящие свойства соединений.

Для создания анионного слоя мы использовали соли ртути. (II), замечательной особенностью которой является способность образовывать координационные соединения, в том числе анионы, с различной координацией лигандов вокруг центрального атома Hg, что позволяет получать анионы различного строения. Ранее в нашей лаборатории была получена серия органических металлов и сверхпроводников с галогенмеркуратными анионами [1-5] на основе BEDT.

Использование лабильных электролитов на основе солей ртути (II), способных в процессе реакции к изменению геометрии, координационного числа центрального атома и заряда, и новых донорных молекул позволило синтезировать новые

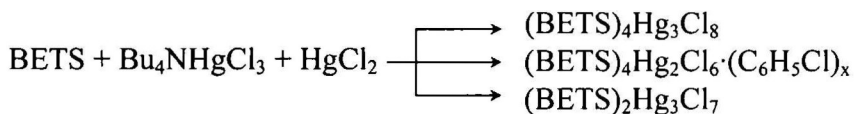
электропроводящие соединения различной структуры и изучить их проводимость, оптические свойства и фазовые переходы.

Глава 1. Катион-радикальные соли BETS

Рассмотрены особенности синтеза катион радикальных солей BETS с хлоро-, бром- и иодомеркуратными (II) анионами, условия электрокристаллизации и получения монокристаллов соединений (1-9), рассматривается их строение, обсуждаются электропроводящие и оптические свойства. Проведено сравнение проводников с галоидмеркуратными анионами на основе BETS и полученных ранее с теми же анионами проводников на основе BEDT.

Катион-радикальные соли получены электрохимическим окислением BETS на платиновом аноде в присутствии электролитов – трис(галогено)меркуратов (II) тетрабутиламмония Bu_4NHgX_3 или его смесей с HgX_2 ($X = Cl, Br, I$). Изменение условий электрохимического синтеза (соотношение исходных реагентов, растворителей, температуры, силы тока и времени) приводит к получению монокристаллов различного состава. В ряде случаев в одном синтезе одновременно образуется несколько фаз различного состава и строения. Подбор условий получения кристаллов нужного состава требовал проведения большого количества синтезов в близких условиях, варьирующих только один фактор. Составы полученных катион-радикальных солей BETS с галоидмеркуратными анионами, условия синтеза и проводимость представлены в таблице 1.

Хлормеркураты BETS (1-3) (таблица 1) синтезированы электрохимическим окислением BETS в различных растворителях при температуре 22-50°C:



Состав монокристаллов устанавливали методом рентгеноспектрального микроанализа, репером служили соединения известного состава и строения. Для каждого кристалла определяли соотношение атомов $S/Hg/Hal$, где Hal – атом соответствующего галогена. Так для $(BETS)_4Hg_3Cl_8$ это соотношение составляет 16/3/8. Полученная стехиометрия

подтверждена результатами рентгеноструктурных исследований. Кристаллическая структура $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ (1) слоистая, проводящие слои из катион-радикалов BETS чередуются с неорганическими слоями из хлормеркуратных анионов (рис.1а.).

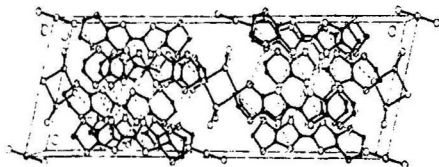


Рис.1а. Проекция кристаллической структуры κ -($\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ на ось b

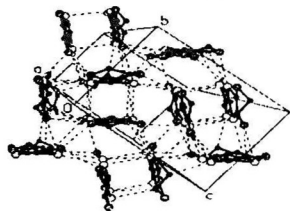


Рис.1б. Строение катионного слоя κ -($\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$

Проводящий слой построен из димеров катион-радикалов BETS с взаимно перпендикулярным расположением (упаковка к-типа) (рис.1б.). В димерах молекулы BETS перекрываются по типу «двойная связь над пятичленным кольцом». Внутри димеров существует ряд укороченных контактов $\text{Se} \cdots \text{Se}$ (3.78–3.82 Å). Анионные слои состоят из бесконечных цепочек двузарядных анионов $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ и нейтральных молекул HgCl_2 (рис.2.). Расстояние ($\text{Hg} - \text{Hg}$) в анионе $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ 3.343(5) Å, меньше расстояния между HgCl_2 и $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, равного 4.044(4) Å.

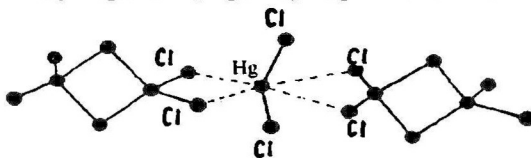


Рис.2. Структура анионной цепи в κ -($\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$.

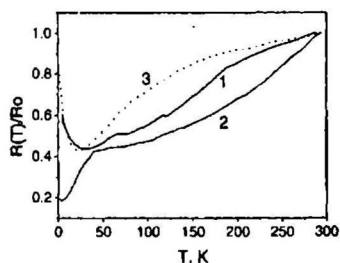
κ -($\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ близко по составу и строению к изученному ранее органическому металлу с нестехиометрическим составом $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$, проявляющему под давлением переход в сверхпроводящее состояние. Увеличение объема элементарной ячейки κ -($\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$, по сравнению с $(\text{BEDT})_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$, привело к увеличению количества ртути в анионных цепочках и к стехиометрическому составу соединения.

Табл. 1. Условия синтеза и проводимость катион-радикальных солей BETS.

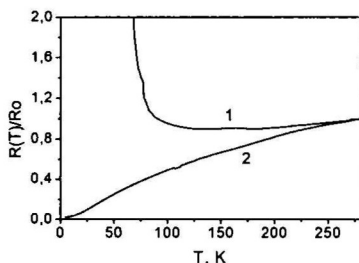
Состав соединения	Соотношения исходных веществ, ($\times 10^{-5}$, моль); растворитель ; Т синтеза (°C)	Форма кристаллов	$\sigma_{297\text{ K}}$ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$); T_{MI}
(1) $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgCl}_3 = 1:2$; PhCl ; 50°	пластинки ромбич. формы 0.4×0.4×0.1 мм	10; $T_{\text{MI}} \sim 32\text{ K}$
	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgCl}_3$: $\text{HgCl}_2 = 1:3:30$; тетрагидрофуран ; 40°	пластинки ромбич. формы 0.4×0.4×0.1 мм	
(2) $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x$, $x \sim 1$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgCl}_3 = 1:2$; PhCl ; 22°	тонкие удлин. пластинки 5-7 мм	30; $T_{\text{MI}} = 100\text{ K}$
(3) $(\text{BETS})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_7$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgCl}_3$: $\text{HgCl}_2 = 1:2:(0.2 - 4)$; PhCl ; 50°	широкие пластинки	-----
	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgCl}_3$: $\text{HgCl}_2 = 1:2:1$; 1,1,2-С₂H₃Cl₃ ; 50°		
(4) $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Br}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgBr}_3 = 1:3$; PhCl/EtOH 50°	удлин. пластинки	70; $T_{\text{MI}} = 100\text{ K}$
(5) $\kappa\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HgBr}_3$: $\text{HgBr}_2 = 1:1:50$; тетрагидрофуран ; 40°	ромбы узкие пластинки	15; $T_c \sim 2.3\text{ K}$ 25; $T_{\text{MI}} = 180\text{ K}$
(6) $(\text{BETS})_2\text{Hg}_2\text{Br}_5$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$: $\text{HgBr}_2 = 1:2:1$; PhCl/EtOH ; 50°	узкие пластинки	40; $T_{\text{MI}} = 60\text{ K}$
(7) $(\text{BETS})_4\text{Hg}_5\text{Br}_{12}$	BETS : $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$: $\text{HgBr}_2 = 1:2:1$; PhCl/EtOH ; 50°	квадр. пластинки	80; металл до 4 K
(8) $\theta\text{-(BETS)}_4\text{HgBr}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$	BETS : Bu_4NHgI_3 : $\text{HgI}_2 = 1:2:4$; PhCl/EtOH ; 48°	узкие пластинки	100; $T_{\text{MI}} = 95\text{ K}$ 200; металл до 4.6 K

T_{MI} – температура перехода металл-изолятор, T_c – температура перехода металл-сверхпроводник

Проводимость. С понижением температуры сопротивление кристаллов $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ уменьшается до ~ 32 К (рис.3а, 1), а далее плавно растет.



a



b

Рис. 3. Температурные зависимости относительного сопротивления монокристаллов: а) κ - $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ (1) и κ -(BEDT) $_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$ при нормальном давлении (2), и κ -(BEDT) $_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$ при 9 кбар (3); б) $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x$ (1) и β'' -(BEDT) $_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (2).

Сходство температурных зависимостей сопротивления κ -(BETS) $_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ и κ -(BEDT) $_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$ (кривая 3) при давлении 9 кбар, показывает, что увеличение радиуса Se по сравнению с S в соли $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ эквивалентно приложению гидростатического давления 9 кбар к (BEDT) $_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$.

Сопротивление кристаллов $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x$ слабо уменьшается с понижением температуры до ~ 100 К, после чего резко возрастает (рис.3б, 1). В аналогичном соединении β'' -(BEDT) $_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ наблюдается падение сопротивления до температуры 1.3 К (рис.3б, 2) при этом сопротивление уменьшается \sim в 100 раз. Таким образом, в органическом металле $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ металлическое состояние стабильно до 32 К, а в $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_x$ наблюдается переход металл-диэлектрик при 100 К. Различия в проводящих свойствах с соединениями BEDT связаны с разницей в размерах атомов Se и S и со структурными особенностями соединений.

Броммеркураты BETS получали электрохимическим окислением BETS в хлорбензоле с добавлением 5% этанола (табл.1, 4-8).

Соединение κ -(BETS) $_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ 5 имеет нестехиометричный

состав, подобно органическому сверхпроводнику к-
 $(BEDT)_4Hg_{2.89}Br_8$ и две кристаллические модификации,
 (орторомбическую и моноклинную). Параметры a , b и c обеих
 модификаций практически совпадают и отличаются только
 величиной угла β . В структуре орторомбической фазы
 $(BETS)_4Hg_{2.84}Br_8$ органические слои построены из взаимно
 перпендикулярных димеров BETS (к-тип) и чередуются с
 непроводящими слоями из цепочек бромомеркуратных анионов,
 аналогично цепочкам хлормеркуратных анионов в структуре к-
 $BETS_4Hg_3Cl_8$ на рис.2. Анионный слой при комнатной
 температуре разупорядочен, и беспорядок (согласно
 рентгенограмме при 20 К) сохраняется, по крайней мере, до 20 К.
Проводимость бромомеркуратов BETS. Значения проводимости
 при комнатной температуре приведены в табл.1.

Проводимость $(BETS)_4Hg_{2.84}Br_8$ (рис.4, кривая 1) носит
 металлический характер, сопротивление плавно падает до 120 К,
 а затем падение ускоряется, до 4.2 К соединение остается
 металлом. Для некоторых кристаллов наблюдалось резкое падение
 сопротивления при температуре ~ 2.3 К. Наложение магнитного
 поля в 6 Т восстанавливает сопротивление в таких образцах, что
 свидетельствует о переходе в сверхпроводящее состояние. Этот
 сверхпроводящий переход не был изучен из-за отсутствия
 достаточного количества донора BETS.

Соединения $(BETS)_4Hg_2Br_6 \cdot (C_6H_5Cl)$ (рис.4, кривая 2) и
 $(BETS)_4Hg_5Br_{12}$ (рис.4, кривая 3) имеют металлический характер
 проводимости до 100 К и 60 К соответственно, ниже этих
 температур сопротивление резко возрастает и соединения
 переходят в диэлектрическое состояние.

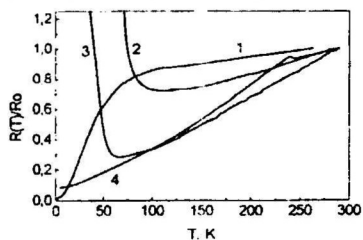


Рис.4. Температурная
 зависимость относительного
 сопротивления бромомеркуратов
 BETS: $(BETS)_4Hg_{2.84}Br_8$ (1),
 $(BETS)_4Hg_2Br_6 \cdot (C_6H_5Cl)$ (2),
 $(BETS)_4Hg_5Br_{12}$ (3),
 $(BETS)_4HgBr_4 \cdot (C_6H_5Cl)$ (4).

Оптические свойства. Поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости $(\text{BETS})_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ в области $700\text{--}6500\text{ см}^{-1}$ в интервале $300\div 10\text{ К}$ показывают, что оптическая проводимость, наблюдаемая для $(\text{BETS})_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ при частотах ниже 1000 см^{-1} , существенно выше, чем в каппа-солях на основе BEDT. Это указывает на более высокую степень перекрывания молекулярных орбиталей в проводящих слоях полученного соединения по сравнению с соединениями BEDT.

Иодомеркураты BETS (9) Монокристаллы получены в виде узких вытянутых пластинок при электрохимическом окислении BETS в хлорбензоле. Измерение проводимости показало, что получены два типа кристаллов: с переходом металл-изолятор при 95 К (фаза 1), и с металлическим характером проводимости до 4.6 К (фаза 2) (рис.5.). При комнатной температуре проводимость кристаллов фаз 1 и 2 несколько отличается и равна 100 и $200\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, соответственно. Согласно рентгеноспектральному микроанализу, стехиометрия для всех кристаллов одинакова в пределах ошибки определения ($5\text{ вес.}\%$ по ртути) и состав полученных кристаллов соответствует формуле $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$.

Параметры кристаллической решетки фаз $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ близки, однако в кристаллах фазы 2 атомы ртути несколько более разупорядочены, чем в фазе 1. Вероятно, именно возникновение слабого беспорядка в анионном слое приводит к стабилизации металлического состояния в фазе 2. Органический слой упакован по θ – типу и построен из стопок АВ и CD, различающихся способами перекрывания катионов. В стопке CD молекулы BETS сдвинуты вдоль короткой оси, в стопке АВ молекулы сдвинуты вдоль короткой оси с одновременным сдвигом вдоль длинной оси молекулы. Внутри стопок укороченных контактов нет, но каждый катион-радикал BETS образует 16 укороченных контактов ($3.49 - 3.93\text{ Å}$) с катион-радикалами из соседних стопок (рис.6), тогда как в серусодержащем аналоге каждый катион-радикал ET образует 6 укороченных контактов с катион-радикалами из соседних стопок.

Неорганический слой образован анионами $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ и молекулами HgI_2 (аналогично рис.2), связанными в бесконечные цепи коротким (3.365 Å) межмолекулярным контактом $\text{Hg} \cdots \text{I}$. Проводящий органический слой и анионный слой связаны укороченными контактами $\text{C}_{(\text{BETS})} \cdots \text{I}_{[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}}$ (рис.7).

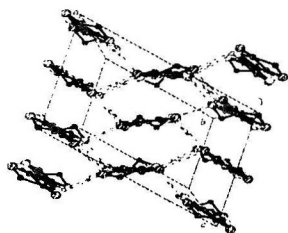


Рис.6. Упаковка проводящего слоя соли $\theta\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$.

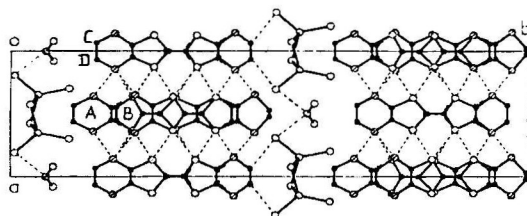


Рис.7. Кристаллическая структура $\theta\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$.

Полученный иодомеркурат $\theta\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ изоструктурен известному иодомеркурату $\theta\text{-(BEDT)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$, но наличие дополнительных укороченных контактов между катион-радикалами BETS соседних стопок проводящего слоя создаёт более сильное взаимодействие между катион-радикалами и оказывает влияние на различие в проводимости соединений: $\theta\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ ведет себя как металл до 95 К, а $\theta\text{-(BEDT)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ является полупроводником с переходом полупроводник-полупроводник при 265 К.

Соль $\text{(BETS)}_4\text{HgBr}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (8)

Проводящие слои в кристалле квазидвумерного органического металла, как правило, имеют одинаковое строение, и электронные взаимодействия в этих проводящих слоях аналогичны. Все соли

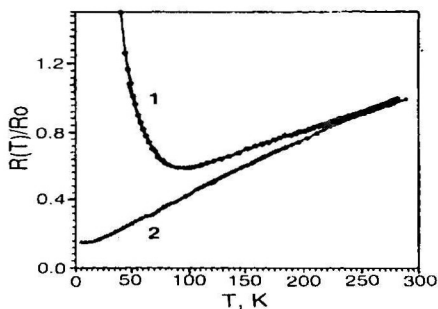


Рис.5. Температурная зависимость сопротивления кристаллов фазы 1 (1) и фазы 2 (2) соединения $\text{(BETS)}_4\text{Hg}_3\text{I}_8$.

$(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{X}_8$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с цепочечными галоидмеркуратными анионами относятся к этому типу соединений. Измерения проводимости соли $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (рис 8) показали, что в плоскости кристалла (параллельно проводящим слоям) (рис.8,b) соединение ведет себя как металл с некоторой аномалией в области 240 К, но металлический ход проводимости сохраняется до 4 К. В интервале температур 246-240 К сопротивление носит полупроводниковый характер, что позволяет говорить о переходе металл-полупроводник-металл. При обратном нагревании наблюдается гистерезис (рис.8, вставка), что свидетельствует о наличии структурной разупорядоченности в области 240–246 К. Перпендикулярно проводящим слоям проводимость имеет полупроводниковый характер с аномалией в той же области 240–246 К. Высокая анизотропия сопротивления $\sim 10^4$ показывает, что взаимодействия между проводящими слоями весьма слабые.

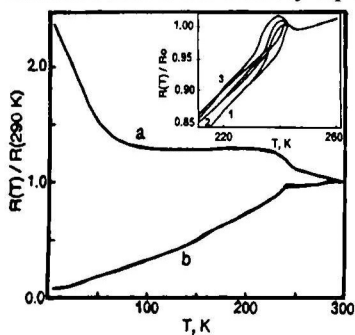


Рис.8. Температурная зависимость сопротивления кристаллов $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$: а) в направлении, перпендикулярном проводящим слоям, б) в направлении, параллельном проводящим слоям.

Вставка. Температурная зависимость сопротивления кристалла $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ в зависимости от скорости охлаждения: 0.3 К/мин (1), 0.6 К/мин (2), 7 К/мин (3).

Кристаллическая структура $\theta - (\text{BETS})_4\text{HgBr}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (8) определена при температурах 297 и 200 К (до и после фазового перехода при 240 – 246 К). Структура при 297 К приведена на рис.9а. Проводящие слои катион-радикалов имеют тета-тип упаковки (рис.9б). Катион-радикалы BETS образуют стопки **A** и **B**, идущие под углом $\sim 73.9^\circ$. Способ перекрывания катион-радикалов BETS внутри стопок различается (рис.10). Расстояние между центрами плоскостей молекул BETS составляет 3.52(3) Å в стопке **A** и 3.82(4) Å в стопке **B**. В стопке **B** молекулы имеют зигзагообразное смещение на ~ 2.5 Å вдоль большой оси, в стопке **A** такого смещения нет. Между катион-радикалами внутри стопки,

а также катион-радикалами из соседних стопок существуют укороченные контакты меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов S и Se . Анионные слои построены из дискретных анионов $[HgBr_4]^{2-}$ и молекул хлорбензола.

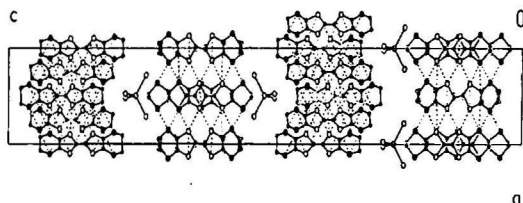


Рис.9 а. Вид кристаллической структуры θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ ·(C $_6$ H $_5$ Cl) вдоль оси b .

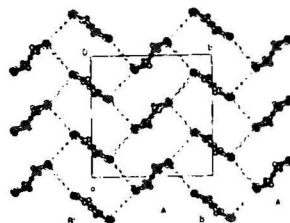


Рис. 9 б Упаковка катион-радикального слоя.

При **240 К** в кристаллической структуре изменяется угол θ и наблюдается чередование слоев с углом θ равным 71.6° и 78.0° . При этом число укороченных контактов между атомами халькогенов в слоях с углом 71.6° больше, чем с углом 78.0° .

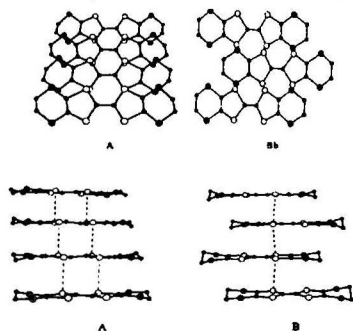
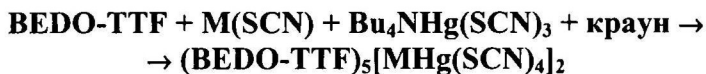


Рис.10. Перекрывание катион-радикалов BETS в стопках А и В

Глава 2. Катион-радикальные соли (BEDO-TTF) $_5$ [MHg(SCN) $_4$] $_2$
Открытие сверхпроводимости в солях (BEDT) $_4$ (Hg $_{3-8}$ X $_8$) инициировало синтез органических проводников с ртутьсодержащими анионами. Наиболее интересным оказалось семейство органических проводников (BEDT) $_2$ MHg(SCN) $_4$, полученное японскими исследователями. В зависимости от одновалентного M^+ в соединениях реализуются различные фазовые переходы: металл–изолятор, антиферромагнитное упорядочение и даже сверхпроводящее состояние.

Мы использовали анион $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ для синтеза солей на основе катион-радикалов BEDO-TTF. Все соли получены электрохимическим окислением с электролитом - смесью солей ртути (II) и $\text{M}(\text{SCN})$, позволяющей получить соединения, в которых неорганический слой состоит из анионов $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, связанных однозарядным катионом M^+ (где $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+ \text{ и } \text{Cs}^+$). Для увеличения растворимости солей добавляли бензо-15-краун-5 (Li) или дибензо-18-краун-6 (Cs, K, NH_4 , Rb) (табл.2):



Все полученные кристаллы имеют вид плотных удлиненных пластинок и, согласно рентгеноспектральному микроанализу, имеют одинаковый, но необычный состав. В $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{MHg}(\text{SCN})_4]_2$ (табл.2) на **5 катион-радикалов** BEDO-TTF приходится два однозарядных аниона $\text{MHg}(\text{SCN})_4$ тогда как в солях $(\text{BEDT})_4(\text{MHg}(\text{SCN})_4)_2$, два аниона приходится на четыре молекулы BEDT. Таким образом, степень окисления молекул BEDO-TTF в $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ равна +0.4, а не +0.5, как в соединениях BEDT. В серии синтезированных нами соединений методом рентгеноструктурного исследования удалось расшифровать структуру только Cs-содержащей соли. Для кристаллов других солей этой серии удалось определить только

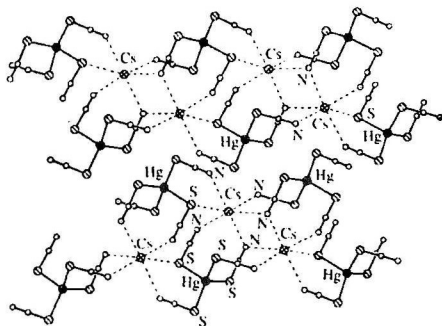


Рис.11. Структура анионного слоя $(\text{BEDO})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$.

строение проводящего слоя, состоящего из катион-радикалов BEDO, и доказать, что все соединения имеют идентичное строение проводящего слоя. Определить особенность строения анионных слоёв остальных соединений оказалось невозможно из-за большой разупорядоченности в анионном слое.

Кристаллическая структура $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ состоит из катион-радикальных слоев BEDO-TTF и анионных слоев, в

которых Cs^+ связывает анионы $[\text{HgSCN}_4]^{2-}$ в протяженные двумерные сетки (рис.11). Донорный слой β'' -типа (рис.12а) построен из катион-радикалов BEDO-TTF (А, В, С), различающихся длинами центральных $\text{C}=\text{C}$ связей (1.357(9) Å, 1.351(9)Å и 1.369(9) Å, соответственно). Внутри слоя BEDO-TTF наблюдаются три типа межмолекулярных взаимодействий (рис.12b).

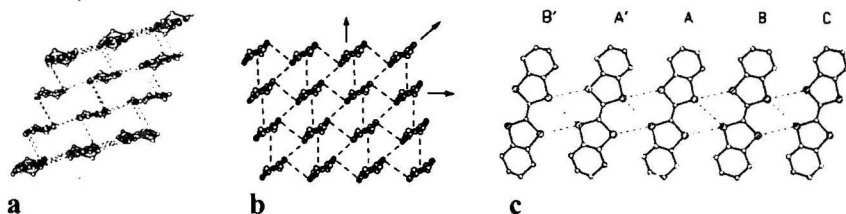


Рис.12. Донорный слой в $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$:

а) вид вдоль оси c ; б) три типа межмолекулярных взаимодействий в донорном слое, в) упаковка «сторона – к – стороне»

Межплоскостные расстояния между катион-радикалами BEDO-TTF внутри стопок ~ 3.53 Å. Все BEDO-TTF связаны укороченными контактами $\text{S} \cdots \text{S}$ (3.55 – 3.67 Å) и $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ (2.50 – 2.67 Å), в которых атомы водорода концевых этиленовых групп взаимодействуют с атомами О соседних молекул BEDO-TTF. Кроме стопок, в проводящем слое выделяются плоские полосы, состоящие из катион-радикалов BEDO-TTF, чередующихся в последовательности $\text{B}' \cdots \text{A}' \cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{C}$ вдоль направления $3b - a$, (рис.12с). Каждая BEDO-TTF молекула связана шестью укороченными контактами $\text{S} \cdots \text{S}$ с молекулами из соседних стопок (упаковка «сторона – к – стороне»).

Катионные и анионные слои в $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ связаны укороченными контактами $\text{H} \cdots \text{N}$ 2.44 – 2.52 Å, образованными атомами водорода концевых этиленовых групп и атомами азота SCN^- групп.

Табл. 2. Условия синтеза и проводимость катион-радикальных солей BEDO

Состав соединения	Соотношения исходных веществ, ($\times 10^{-5}$, моль), растворитель	$\sigma_{297\text{ K}}$ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), проводящие свойства
(10) (BEDO-TTF) ₅ [CsHg(SCN) ₄] ₂	BEDO-TTF : Cs(SCN) : Bu ₄ NHg(SCN) ₃ : КЭ* = 1 : 3 : 6 : 3; PhCl / EtOH	2-10 ; Т _{мл} ~ 85 К
(11) (BEDO-TTF) ₅ [Rb(SCN) ₄] ₂	BEDO-TTF : Rb(OOCCH ₃) : Bu ₄ N SCN : Bu ₄ NHg(SCN) ₃ : КЭ* = 1 : 3 : 3 : 6 : 3; PhCl / EtOH	40-80 ; металл до 4 К
(12) (BEDO-TTF) ₅ [KHg(SCN) ₄] ₂	BEDO-TTF : K(SCN) : Bu ₄ NHg(SCN) ₃ : КЭ* = 1 : 8 : 8 : 8; 1,2-C₂H₄Cl₂ / EtOH	2-10 ; металл до 4 К
(13) (BEDO-TTF) ₅ [LiHg(SCN) ₄] ₂	BEDO-TTF : Li(SCN) : Bu ₄ NHg(SCN) ₃ : КЭ* = 1 : 8 : 8 : 8; PhCl / EtOH	40-80 ; металл до 4 К
(14) (BEDO-TTF) ₅ [NH ₄ Hg(SCN) ₄] ₂	BEDO-TTF : NH ₄ (SCN) : Bu ₄ NHg(SCN) ₃ : КЭ* = 1 : 10 : 8 : 8; 1,2-C₂H₄Cl₂ / EtOH	40-80 ; металл до 4 К

8 КЭ* – краун-эфир: дибензо-18-краун-6 для M = Cs, Rb, K, NH₄ и бензо-15-краун-5 для M = Li

Проводимость соединений (BEDO-TTF)₅[MHg(SCN)₄]₂.

Проводимость Cs- и K- солей, при 293 К составляет около 10 Ом⁻¹см⁻¹, и 40–80 Ом⁻¹см⁻¹ в солях с Li, Rb, NH₄. Температурные зависимости сопротивления этих солей приведены на рис. 13. Сопротивление (BEDO-TTF)₅[CsHg(SCN)₄]₂ уменьшается при понижении температуры до 180 К, при дальнейшем понижении температуры до 85 К сопротивление начинает возрастать. Ниже 85 К сопротивление вновь носит металлический характер. Для остальных солей семейства (BEDO-TTF)₅[MHg(SCN)₄]₂ наблюдается характерный для металлов ход проводимости. Наибольшее падение сопротивления ~ в 100 раз при понижении температуры от 295 до 4 К обнаружено в соли, содержащей катион Rb.

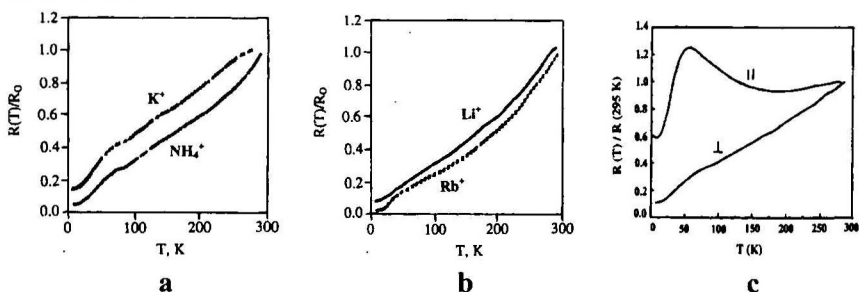


Рис.13. Температурные зависимости сопротивления солей (a) с катионами K^+ и NH_4^+ , (b) с катионами Li^+ и Rb^+ , (c) с катионом Cs^+ в направлениях || – параллельном и ⊥ - перпендикулярном стопкам проводящих слоёв.

Оптические свойства. Оптическая проводимость Rb-соли с уменьшением температуры возрастает во всём температурном интервале, что согласуется с проводимостью металлического типа. В Cs-соли аналогичный характер спектров сохраняется до 200 К. Ниже 200 К в проводящем слое в направлении, перпендикулярном стопкам BEDO-TTF (⊥), оптическая проводимость сохраняет металлический характер, а в направлении параллельном стопкам BEDO (||) оптическая проводимость носит неметаллический характер. В области ниже 2000 см⁻¹ оптическая проводимость в направлении (⊥) становится значительно выше, чем в направлении (||). Рост интенсивности широкой полосы при ~ 4000 см⁻¹ с понижением температуры указывает на

возникновение энергетической щели, которая возникает в стопках BEDO-TTF при низких температурах, что и ведет к переходу металл-полупроводник. Оптические и проводящие свойства $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ хорошо согласуются, а металлический характер спектра проводимости во всём температурном интервале для направления (\perp), видимо, обусловлен эффективным перекрыванием молекулярных орбиталей молекул BEDO-TTF «сторона-к-стороне» («side-by-side»).

Глава 3. Соединения $[\text{R}_3\text{R}'\text{X}]\text{MnCr}(\text{ox})_3$.

В 1992 японские исследователи получили хромооксалаты $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), но только в виде поликристаллических образцов. Они оценили параметры сверхобменного взаимодействия в цепочке $\text{M}^{2+} - (\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ и показали, что эти соединения являются трехмерными ферромагнетиками [6]. В ИПХФ РАН впервые были получены монокристаллы $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{MnCr}(\text{ox})_3$, расшифрована кристаллическая структура [7], и показано, что наблюдается упорядоченное расположение ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} как в металлооксалатном слое, так и в направлении, перпендикулярном слоям. При этом три бутильных заместителя катиона $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ образуют органический слой, а четвертый «пронизывает» пустоты металлооксалатного слоя. Эти две работы по расшифровке кристаллической структуры положили начало созданию нового класса соединений, в которых биметаллические металлооксалатные сетки чередуются со слоями органических катионов. Такое строение позволяло предположить, что изменение длины алкильного заместителя, входящего в плоскость металлооксалатного слоя, должно изменять расстояние между металлооксалатными плоскостями, характер межплоскостного обмена $\text{Mn}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$, а тем самым и температуру перехода в ферромагнитное состояние (T_C). Мы впервые синтезировали и вырастили методом диффузии серию монокристаллов соединений $[\text{R}_3\text{R}'\text{X}]\text{MnCr}(\text{ox})_3$ с различной длиной алкильной цепи R' в катионах $[\text{R}_3\text{R}'\text{N}]^+$ ($\text{R} = \text{Bu}$; $\text{R}' = \text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$), а также с катионом большего объема $[\text{Ph}_3\text{BuP}]^+$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все соединения изоструктурны. В табл.3 приведены кристаллографические

данные хромооксалатов марганца $[R_3R'X]MnCr(ox)_3$ с различными органическими катионами. На рис.14 представлена структура $[Pr_4N]MnCr(ox)_3$.

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе (χ_{ac}) поликристаллических образцов и по положению максимума определены температуры перехода в ферромагнитное состояние (табл.4).

Табл.3. Кристаллографические данные соединений $[R_3R'X]MnCr(ox)_3$.

$R_3R'X^+$	Pr_4N^+	Bu_3EtN^+	Bu_3PrN^+	Bu_4N^+	Ph_3BuP^+
$a = b, \text{\AA}$	9.350(4)	9.355(5)	9.383(3)	9.397(2)	9.372(5)
$c, \text{\AA}$	49.12(2)	51.59(2)	51.59(2)	53.58(1)	57.94(7)
$r(M-M), \text{\AA}$	8.19	8.56	8.70	8.93	9.65

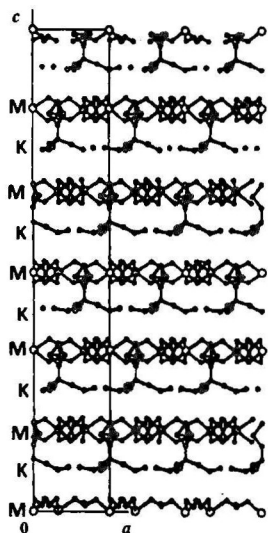


Рис.14. Структура $[Pr_4N]MnCr(ox)_3$ (М обозначает анионные слои, К – катионные слои).

Кроме того, мы синтезировали хромооксалаты с различными двухвалентными металлами Fe, Co, Ni, Cu, предполагая, что они будут иметь различное значение параметров внутрислойного сверхобмена и, следовательно, различные T_C (табл.4). Согласно полученным результатам (табл.3), размер органических катионов существенно изменяет расстояния между анионными слоями $\sim 1.5 \text{\AA}$, однако четкой зависимости температуры перехода T_C от расстояния между металл-оксалатными слоями нет. Одинаково высокое значение $T_C = 18 \text{ K}$ наблюдалось для соединений $[N(C_4H_9)_4]NiCr(ox)_3$ и $[N(C_3H_7)_4]NiCr(ox)_3$, в которых расстояния Ni – Cr между слоями различаются на 0.74\AA . Для хромооксалатов, содержащих Mn^{2+} и

Cu^{2+} , T_C которых очень низки (6 и 7 K для солей $[Bu_4N]^+$ соответственно), температура перехода остается неизменной в пределах ошибки эксперимента. Для соединений, содержащих

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (для которых ожидалось большие значения параметров внутрислойного взаимодействия и более высокие T_C), также нельзя выявить явную зависимость T_C от размера органического катиона. Отсутствие такой зависимости может означать, что либо вклад межплоскостных обменных взаимодействий весьма слаб, либо несимметричные органические катионы в структуре соединений неупорядочены и укорочение одной алкильной группы не приводит к уменьшению межслоевых расстояний в структуре. Поэтому нами были синтезировано соединение с симметричным катионом $[\text{Pr}_4\text{N}]\text{MnCr}(\text{ox})_3$ для которого заведомо ожидалось укорочение межслоевых расстояний. Однако и в этом случае повышения T_C не наблюдается (табл.3.).

Табл.4. Температуры перехода в ферромагнитное состояние T_C (K) соединений $[\text{R}_3\text{R}'\text{X}]\text{MCr}(\text{ox})_3$

M^{2+}	Bu_3MeN^+	Bu_3EtN^+	Bu_3PrN^+	Bu_4N^+	Ph_3BuP^+	Pr_4N^+
Mn	6.3	6.4	6.5	6	6	6.2
Cu	8	7	7.2	7	6	----
Fe	10	12	10	12	11	10
Co	15	12	10	10	5	----
Ni	12-18	19.6	14	18	11	18

Таким образом, можно полагать, что значения T_C в синтезированных соединениях с разными органическими катионами определяются, по-видимому, различиями взаимодействий внутри слоя, а не межслоевыми расстояниями М – Cr.

Глава 4. Соединение с дитиооксалатной сеткой β'' -(BEDT) $_2\{[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$

Соединения $(\text{BEDT})_4\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{Solv})$ с металлооксалатными анионами широко исследуются и хорошо известны. Во всех этих соединениях анионный слой представлял собой сотообразную сетчатую структуру, образованную за счёт мостиковых оксалатных анионов.

Мы впервые получили соединение BEDT с дитиооксалатным мостиковым анионом. Кристаллы состава $(\text{BEDT})_2\{[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$ в виде блестящих

чёрных пластинок получены электрохимическим окислением BEDT в ацетонитриле (MeCN) в атмосфере аргона при температуре $\sim 16^\circ\text{C}$. В качестве электролита использовали соль $[\text{NMe}_3\text{Ph}]_2\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3$. Согласно рентгеноспектральному микроанализу соотношение атомов $\text{Na/Cr/O/S/N} = 1/1/6/22/(3.5 \pm 1.5)$, и стехиометрия соединения $(\text{BEDT})_2\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3$.

Кристаллическая структура слоистая, проводящие слои из катион-радикалов BEDT чередуются с непроводящими слоями. Непроводящие слои имеют сложную слоистую структуру (рис.15а) и состоят из двух анионных слоёв $\{\text{NaCr}(\text{dto})_3\}_\infty$, связанных слоем органических катионов $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ и растворителя CH_3CN . Отрицательный заряд структурной единицы $\{\text{[NMe}_3\text{Ph]NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$ компенсируется двумя катион-радикалами BEDT. Таким образом, формальный заряд BEDT равен $+1/2$.

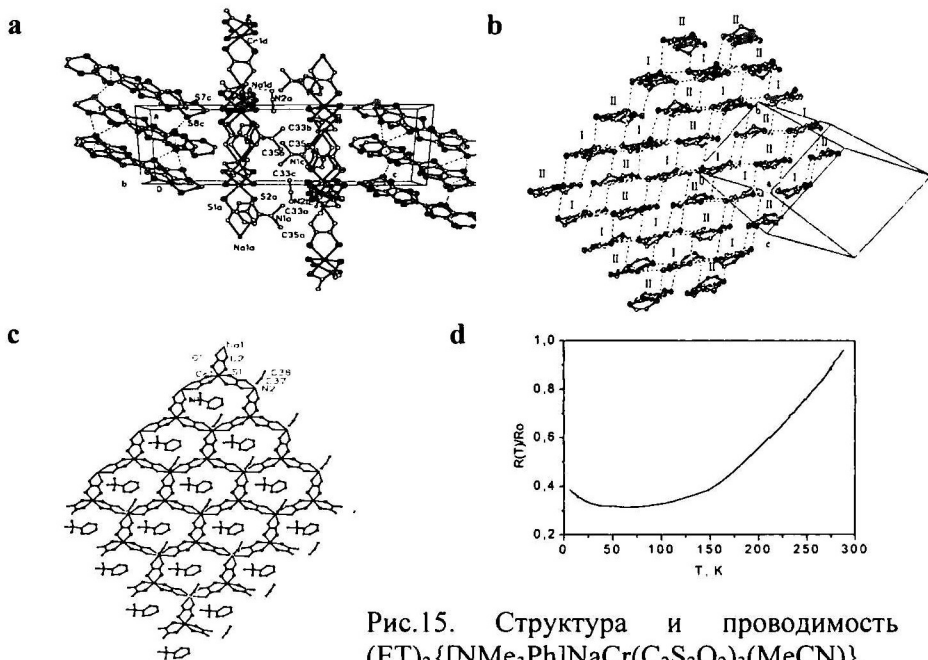


Рис.15. Структура и проводимость $(\text{ET})_2\{[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$.

Катион-радикальный слой (β'' – типа) образован катион-радикалами двух типов I и II, упакованных «сторона - к - стороне»

(рис.15b). Внутри слоя BEDT существуют множество укороченных S...S контактов, как между катион-радикалами I и II, так и между катион-радикалами I.

Каждый слой $\{\text{NaCr}(\text{dto})_3\}_\infty$ имеет сотообразную упаковку - Na и Cr чередуются, образуя приблизительно гексагональную сетку (рис.15с).

Органические катионы $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$, заключенные между двумя слоями $\{\text{NaCr}(\text{dto})_3\}_\infty$, расположены над гексагональными полостями сетки $\text{NaCr}(\text{dto})_3$ и фенильные кольца погружены в эти полости (рис.15 а, с). Каждый катион $[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$ связан короткими контактами $\text{C}\cdots\text{O}$ с двумя слоями $\{\text{NaCr}(\text{dto})_3\}_\infty$. Эти анионные сетки связаны многочисленными межмолекулярными контактами, которые близки или больше, чем суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов. Молекула ацетонитрила слабо связана с анионными сетками, и может легко улетать, разрушая кристалл.

Укороченные контакты $\text{S}\cdots\text{S}$ между слоями BEDT и анионными слоями не обнаружены.

Проводимость $(\text{BEDT})_2\{[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$ при комнатной температуре составляет $120 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. При понижении температуры металлический характер сопротивления сохраняется до 60 К, при дальнейшем понижении температуры сопротивление плавно возрастает (рис.15d).

β'' - $(\text{BEDT})_2\{[\text{NMe}_3\text{Ph}]\text{NaCr}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_3(\text{MeCN})\}$ является первой пятикомпонентной катион-радикальной солью BEDT с дитиооксалато-связанной сотообразной анионной сеткой, для кристаллической структуры которой характерны черты как β'' -BEDT-оксалатометаллатов, так и дитиооксалатометаллатов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 14 новых катион-радикальных солей на основе Se- и O- содержащих производных тетратиафульвалена BETS и BEDO-TTF с металлокомплексными анионами различного строения цепочечными, сетчатыми и дискретными.
2. Исследованы кристаллические структуры и электропроводящие свойства полученных соединений. Показано, что полученные соединения являются органическими металлами,

для которых характерно либо металлическое состояние до температуры жидкого гелия (4 К), либо наблюдаются фазовые переходы: металл-сверхпроводник, металл-полупроводник-металл, металл-изолятор. Прослежена взаимосвязь между строением и свойствами полученных соединений.

3. Показано, что в соединениях ряда $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), ртутьсодержащие анионы имеют полимерное цепочечное строение. При этом $\kappa\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ имеет нестехиометрический состав и переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c = 2.3 \text{ К}$, а хлор- и йодсодержащие аналоги $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ и $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ имеют стехиометрический состав и в них наблюдается переход металл-изолятор при $\sim 32 \text{ К}$ и 95 К , соответственно. Показано, что увеличение радиуса Se по сравнению с радиусом S в соли $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ эквивалентно приложению гидростатического давления 9 кбар к $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$.
4. Впервые получен и исследован квазидвумерный органический металл $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4\cdot(\text{PhCl})$, в котором проводимость вдоль проводящих слоев носит металлический, а поперек - полупроводниковый характер. Анизотропия проводимости 10^4 . Установлено, что при $240\text{--}246 \text{ К}$ в $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{PhCl})$ наблюдается фазовый переход металл-полупроводник-металл, связанный со структурной перестройкой проводящих слоёв.
5. Впервые синтезированы катион-радикальные соли $(\text{BEDO})_5[\text{MHg}(\text{SCN})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), с необычным стехиометрическим составом 5:2 и степенью окисления молекул BEDO +0.4. Изучены их строение, проводящие и оптические свойства. Показано, что соединения имеют одинаковый β'' -тип упаковки проводящих слоев. Соли с $\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ имеют металлический характер проводимости до гелиевых температур. Соль с $\text{M}=\text{Cs}$ при $\sim 180 \text{ К}$ в направлении параллельно проводящим стопкам имеет полупроводниковый ход проводимости, а ниже 85 К вновь наблюдается металлический характер проводимости. Исследованы поляризованные спектры отражения соединений и показано влияние строения анионов на проводящие свойства соединений.
6. Синтезирована серия молекулярных ферромагнетиков $[\text{XR}_3\text{R}']\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)$ – четвертичных солей

металлохромооксалатов двухвалентных металлов M^{II} - Mn, Fe, Co, Ni, Cu ($X=N, P$) с заместителями R, R', различающимися длиной алкильной цепи. Показано, что все они имеют слоистую структуру. Исследовано влияние межслоевого расстояния на температуру ферромагнитного фазового перехода. Показано, что изменение межслоевого расстояния в пределах 1.5 Å не влияет на температуру перехода в ферромагнитное состояние. Температура этих переходов определяется, вероятно, не межслоевыми расстояниями $M - Cr$, а взаимодействиями внутри слоя.

7. Впервые синтезирована катион-радикальная соль β'' -(ET)₂{[Me₃PhN]NaCr(dto)₃(MeCN)} с сотообразной анионной сеткой, образованной дитиооксалатными лигандами. Кристаллическая структура соединения объединяет характерные черты двух кристаллических решеток: β'' -ET-оксалатометаллатов и дитиооксалато-металлатов. Соединение является органическим металлом и сохраняет металлический характер проводимости до 60 K.

Список цитируемой литературы

1. Любовская Р.Н., Любовский Р.Б., Шибаева Р.П., Алдошина М.З., Гольденберг Л.М., Розенберг Л.П., Хидекель М.Л., Шульпяков Ю.Ф., *Письма в ЖЭТФ*, 1985, **42**, 380-384.
2. Шибаева Р.П., Розенберг Л.П., *Кристаллография*, 1988, **33**, 1402-1407.
3. R.B.Lyubovskii, R.N. Lyubovskaya, O.A. Dyachenko, *J.Phys. I France*, 1996, **6**, 1609-1630.
4. Любовская Р.Н., Жияева Е.И., Песоцкий С.И., Любовский Р.Б., Атовмян Л.О., Дьяченко О.А., Тахиров Т.Г., *Письма в ЖЭТФ*, 1987, **46**, 149-152.
5. R.N. Lyubovskaya, M.Z. Aldoshina, L.M. Goldenberg, E.I. Zhilyaeva, *Synthetic Metals*, 1991, **42**, 2143-2146.
6. H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *JACS*, 1992, **114**, 6974-6979.
7. Атовмян Л.О., Шилов Г.В., Любовская Р.Н., Жияева Е.И., Ованесян Н.С., Морозов Ю.Г., Пирумова С.И., Гусаковская И.Г., *Письма в ЖЭТФ*, 1993, т.**58**, вып.10, 818-821.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Богданова О.А., Жилиева Е.И., Любовская Р.Н., Ованесян Н.С., Пирумова С.И., Рощупкина О.С., "Синтез молекулярных ферромагнетиков $[R_3R'X]MCr(C_2O_4)_3$ ($X=N$, $R=n-C_4H_9$, $R'=n-C_3H_7$, C_2H_5 , CH_3 ; $X=P$, $R=C_6H_5$, $R'=n-C_4H_9$), $M=Mn$, Fe , Co , Ni , Cu ". *Известия РАН, сер. Хим.*, 1996, **№9**, 2327-2330
2. Л.О. Атовмян, Г.В. Шилов, Р.Н. Любовская, Е.И. Жилиева, Н.С. Ованесян, О.А. Богданова, С.И. Пирумова. "Молекулярные ферромагнетики $[ЭR_4][M^{11}Cr^{11}(C_2O_4)_3]$. Строение и магнитные свойства." *Координационная химия*, 1997, **т.23**, **№9**, стр.683-685.
3. O.A. Bogdanova, V.V. Gritsenko, O.A. Dyachenko, E.I. Zhilyaeva, A. Kobayashi, H.Kobayashi, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, G.V.Shilov. "New BETS salt with iodomercuroate anion: $(BETS)_4Hg_3I_8$." *Chemistry Letters*, 1997, 675-676.
4. R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunja, O.A.Bogdanova, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, "BEDT-TTF, BEDO-TTF and BEDSe-TTF salts with metal containing anions". *Synthetic Metals*, 1997, **85**, 1581-1582.
5. E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, R.N.Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, K.A. Lyssenko, M.Yu.Antipin. "New organic conductors $(BEDO-TTF)mMHg(SCN)_4$." *Synthetic Metals* 1999, **99**, 169-174
6. E.Zhilyaeva, O.Bogdanova, R.Lyubovskaya, R.Lyubovskii, S.Pesotskii, J.Perenboom, S.Konovalikhin, G.Shilov, A.Kobayashi, H.Kobayashi. "New BETS based molecular conductors with bromomercuroate anions". *Synth. Met.* 2001, **120**, 1089-1090.
7. R.B.Lyubovskii, S.I.Pesotskii, S.V.Konovalikhin, G.V.Shilov, A.Kobayashi, H.Kobayashi, V.I.Nizhankovskii, J.A.A.J.Perenboom, O.A.Bogdanova, E.I.Zhilyaeva, R.N.Lyubovskaya. "Crystal structure, electrical transport, electronic band structure and quantum oscillations studies of the organic conducting salt θ -(BETS) $_4HgBr_4(C_6H_5Cl)$ ". *Synth. Met.* 2001, **123**, 149-155.
8. E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, V.V. Gritsenko, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, K.V. Van, A. Kobayashi, H. Kobayashi, R.N.

- Lyubovskaya, «New organic metal κ -BETS₄Hg₃Cl₈.» *Synth. Met.*, 2003, **139**, 535-538.
9. N. Drichko, V. N. Semkin, R. M. Vlasova, O. A. Bogdanova, E. I. Zhilyaeva, R. N. Lyubovskaya, J. Olejniczak, H. Kobayashi, A. Kobayashi, "A comparative mid-infrared study of superconductor BETS₄Hg_{2.84}Br₈ and metal BETS₄Hg₃Cl₈", *Journal de Physique IV France*, 2004, **114**, 305-307.
 10. E.I. Zhilyaeva, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, N.S. Ovanesyan, S.M. Aldoshin, C. Train, M. Gruselle, "New organic metal with dithiooxalato-bridged anionic network, β'' -(ET)₂{[NMe₃Ph]NaCr(C₂S₂O₂)₃(MeCN)}". *Materials Science*, 2004, **22**, №4, 565-569.
 11. E.I. Zhilyaeva, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, N.S. Ovanesyan, S.M. Aldoshin, C. Train, M. Gruselle, "Synthesis and crystal structure of a new organic metal with honeycomb dithiooxalato-bridged anionic network, β'' -(ET)₂{[NMe₃Ph]NaCr(C₂S₂O₂)₃(MeCN)}". *Synth. Met.*, 2005, **148**, 251-255.
 12. D. Vignolles, A. Audouard, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, J. Beard, E. Canadell, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, "Crystal Structure, Fermi surface calculations and Shubnikov-de Haas oscillations spectrum of the organic metal θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) at low temperature", *Solid State Sciences*, 2007, **Vol. 9**, issue 12, pp. 1140-1148.
 13. Богданова О.А., Жилыева Е.И., Любовская Р.Н., Любовский Р.Б., «Модифицирование анионных цепочек в супрамолекулярных структурах органических проводников (BEDT-TTF)₄[Hg₃X₈]», *Химия высоких энергий*, **т.42**, №4 (2008), с.105-106.

Заказ № 67-и/09/09 Подписано в печать 10.09.2009 Тираж 150 экз. Усл. п.л. 1,75



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; [e-mail: info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

